

GeSbTe系相変化型光記録媒体の微細構造制御と記録再生特性に関する研究

著者	海老名 敦
号	2634
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/7907

氏 名	え び な あつし
授 与 学 位	海 老 名 敦
学位授与年月日	博士（工学）
学位授与の根拠法規	平成 13 年 3 月 26 日
研究科，専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
指 導 教 官	GeSbTe 系相変化型光記録媒体の微細構造制御と記録再生特性 に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 高橋 研
	主査 東北大学教授 高橋 研 東北大学教授 荒井 賢一
	東北大学教授 坪内 和夫

論 文 内 容 要 旨

1. 序論

光ディスクはデジタル音声を再生する CD からスタートして、データを記録再生できる書き換え可能型光ディスクへと発展してきたが、今日ではデジタル動画像の記録への要求が高まっている。書き換え可能型光ディスクには相変化型光ディスクと光磁気ディスクがあるが、相変化型光ディスクの場合、再生原理が再生専用型光ディスクと共通であるという特徴をいかして、再生専用型光ディスクと互換性のある PD, CD-RW, DVD-RAM, DVD-RW などが現在商品化されている。

次世代の相変化型光ディスクでは高密度化・高転送速度化に向けての研究開発が行なわれているが、これには記録再生特性と記録膜特性・光学特性・熱特性との相関、および結晶粒径・界面状態等の微細構造との相関を系統的に議論した上で、記録再生特性を決定づけている物理的・化学的因子を明らかにすることが必要であると考ええる。

本研究では、GeSbTe 系相変化型光記録媒体として「PD ディスク」および「DVD-RAM ディスク」という具体的な製品群を研究開発ターゲットとして、記録層および界面層の微細構造制御に着目して、要求される記録再生特性を達成することを主目的に検討を行なった。

2. 実験方法

媒体および解析試料は、マグネトロンスパッタリング法により作製した。PD ディスクの記録再生特性は、レーザー波長 780nm、対物レンズ NA0.5、線速 5.5m/s、ピットポジション記録方式の条件で、また DVD-RAM ディスクの記録再生特性は、レーザー波長 650nm、対物レンズ NA0.6、線速 8.2m/s、マークエッジ記録方式の条件で評価を行なった。組成分析は SIMS, EPMA 等、光学特性はエリプソメトリー、熱分析は DSC および光学的熱分析法（DRS）、構造解析は XRD、結晶状態観察は TEM、濡れ性評価は高温接触角測定により評価を行なった。

3. PD ディスクの微細構造制御と記録再生特性

PD ディスクは CD-ROM ディスクと同容量の 650MB 容量の相変化型光ディスクである。この PD ディスクにおける主な課題は、記録・消去の繰り返しの書き換え動作回数（繰り返し耐久性）がコンピュータ用途として 10 万回以上を達成することであった。相変化記録方式の原理が加熱・冷却による結晶と非晶質の可逆的構造変化（相変化）を利用しているため、熱の収支に不都合が生じた場合には、記録層や保護層が熱的損

傷を受けたり、記録層の熱膨張や、局所的な組成の偏析等が生じる恐れがある。初期の試作媒体を用いて記録層の劣化現象を観察したところ、記録層熔融時に記録マークが繋がって前後に流れる「記録層材料の流動現象」や、「記録層界面での剥離・クラック」が生じていることがわかった。

3-1. GeSbTe 記録層への酸素添加による繰り返し耐久性向上の効果

繰り返し耐久性悪化の原因と考えられる「記録層材料の流動現象」を解決するために、記録層熔融時に流動防止の壁として機能するような高融点成分を添加する検討を行なった。検討の結果、成膜ガスに酸素ガスを添加して記録層を反応性成膜し、一部に酸化物を形成させることで繰り返し耐久性が向上することがわかった。Fig.1.に検討に用いた媒体構成を示す。記録層の酸素含有量が異なる以外は、すべて同一条件で作製した。Fig.2.に繰り返し耐久性の評価結果を示すが、酸素含有量依存性が認められ、酸素含有量 6at%の媒体において繰り返し耐久性 50 万回を達成した。また Fig.3.に記録層結晶状態の TEM 観察結果を示すが、酸素添加により結晶粒径の増大化、記録マーク周りの粗大結晶粒消失、結晶粒界に酸化物と考えられる白い輝点、が観察された。これらの結果から、形成された酸化物が結晶粒界近傍に存在し記録層の流動現象を抑え、繰り返し耐久性が向上したと推定した。

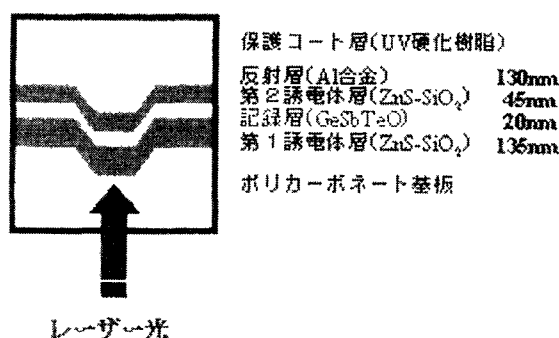


Fig.1. GeSbTe 記録層酸素添加媒体の膜構成

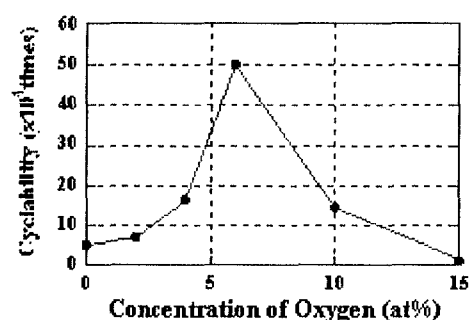


Fig.2. 繰り返し耐久性

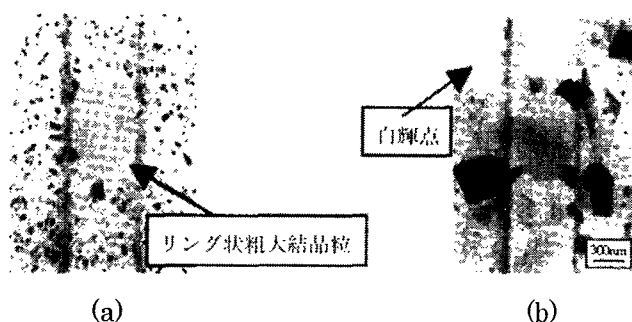


Fig.3. GeSbTe 記録層酸素添加媒体の結晶状態観察：酸素含有量(a)0at%、(b)6at%

3-2. ZnS 界面層の導入による繰り返し耐久性向上の効果

繰り返し耐久性悪化の原因と考えられる「記録層界面での剥離・クラック」を解決するために、事前の剥離試験結果に基づき、GeSbTe 記録層と ZnS-SiO_2 第2誘電体層の接着性を向上させる検討を行なった。接着性を向上させる新たな層として、ZnS 界面層を導入することで繰り返し耐久性が向上することがわかった。Fig.4.に検討に用いた媒体構成を示す。ZnS 界面層と ZnS-SiO_2 第2誘電体層の合計の膜厚が一定となるよう

にして媒体を作製した。Fig.5.に繰り返し耐久性の評価結果を示すが、ZnS 界面層膜厚依存性が認められ、ZnS 界面層膜厚 20nm の媒体において繰り返し耐久性 20 万回を達成した。また Fig.6.に GeSbTe 記録層と界面層 (ZnS, ZnS-SiO₂, SiO₂) の高温接触角測定結果を示すが、ZnS 界面層の接触角は小さく GeSbTe 記録層との濡れ性が良好であると考えられた。これらの結果から、ZnS 界面層の導入により GeSbTe 記録層と ZnS-SiO₂ 第2誘電体層の界面での接着性が向上することで剥離・クラックを抑え、繰り返し耐久性が向上したと推定した。

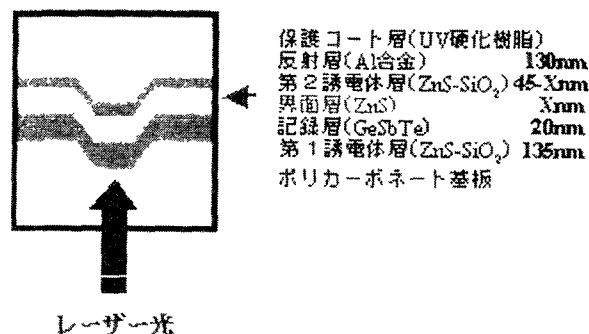


Fig.4. ZnS 界面層導入媒体の膜構成

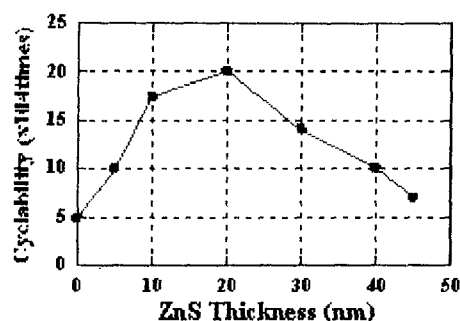


Fig.5. 繰り返し耐久性

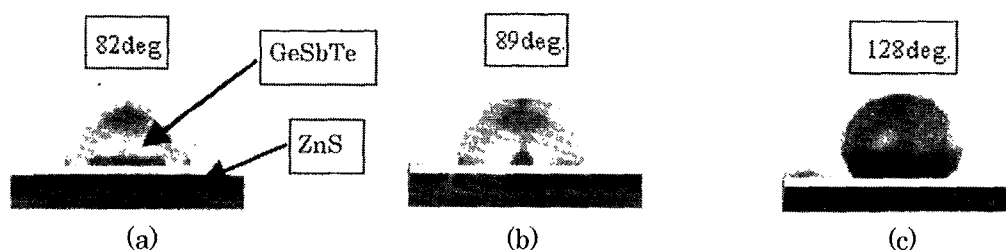


Fig.6. GeSbTe 記録層と界面層の高温接触角測定 : (a)ZnS、(b)ZnS-SiO₂、(c)SiO₂

4. DVD-RAM ディスクの微細構造制御と記録再生特性

DVD-RAM ディスクは DVD-ROM ディスクと同容量の 4.7GB 容量の相変化型光ディスクである。この DVD-RAM ディスクにおける主な課題は、高密度化（マークエッジ記録方式の導入）に伴う課題である記録マーク形状精密制御と、高転送速度化（高線速化）に伴う課題である消去特性向上を達成することであった。これらを解決する方法としては、「結晶粒径の微細化」および「結晶化特性の向上」が考えられた。

4-1. GeSbTe 記録層への窒素添加による記録マーク形状精密制御の効果

高密度化の課題である「結晶粒径の微細化」を解決するために、記録層に不純物を添加する検討を行なった。検討の結果、成膜ガスに窒素ガスを添加して記録層を反応性成膜し、一部に窒化物を形成させることで結晶粒径が微細化することがわかった。光学的熱分析法 (DRS) による結晶化過程解析の結果、形成された窒化物が結晶化の際に結晶核として機能するため、窒化物量（結晶核数）の増加に伴い結晶成長が抑制され結晶粒径が微細化すると考えられた。

4-2. 酸化物・窒化物界面層の導入による結晶化特性向上の効果

高転送速度化の課題である「結晶化特性の向上」を解決するために、結晶化促進効果を示す新たな層を設

ける検討を行なった。検討の結果、酸化物 (SiO_2)・窒化物 (SiN 系, GeN 系) を界面層として導入することで、結晶化特性が向上することがわかった。高温接触角測定や光学的熱分析法 (DRS) による結晶化過程解析の結果、酸化物・窒化物界面層の接触角が大きく GeSbTe 記録層との濡れ性が悪いこと、反応次数が大きいことから、主に結晶核生成に対して促進効果があると考えられた。

4-3. DVD-RAM ディスクの記録再生特性

上記両手法を採用した DVD-RAM ディスクの記録再生特性の評価を行なった。Fig.7.に検討に用いた媒体構成を示す。 GeSbTe 記録層には窒素を添加し、界面層は記録層の両側に設けている。Fig.8.に Jitter 値の評価結果を示すが、従来の界面層 (ZnS , ZnS-SiO_2) に比較して、酸化物・窒化物界面層を導入した媒体では繰り返し記録による Jitter 値の変化量が少なく、記録再生特性が大幅に向上していることがわかった。

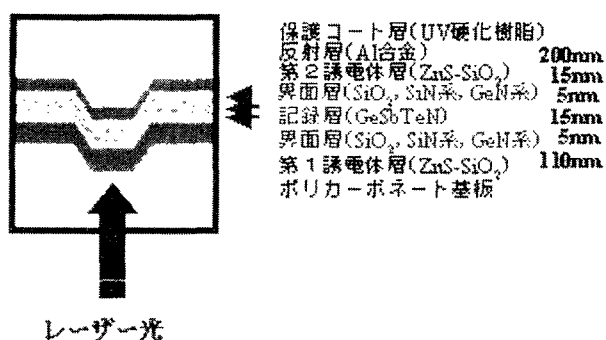


Fig.7. DVD-RAM ディスクの膜構成

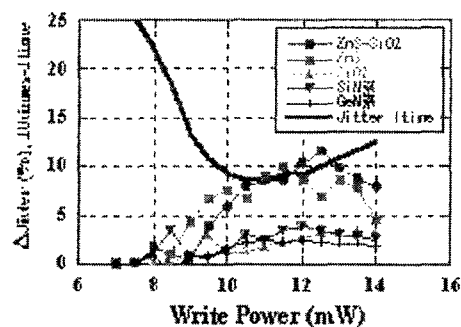


Fig.8. Jitter 値

5. まとめ

GeSbTe 系相変化型光記録媒体である「PD ディスク」および「DVD-RAM ディスク」を研究開発ターゲットとして、記録層および界面層の微細構造制御に着目して、要求される記録再生特性を達成することを主目的に検討を行なった。その結果、「PD ディスク」では1) GeSbTe 記録層への酸素添加、2) ZnS 界面層の導入、の両手法により、「DVD-RAM ディスク」では1) GeSbTe 記録層への窒素添加、2) 酸化物・窒化物界面層の導入、の両手法により、それぞれ記録再生特性を向上させることができた。

これらの手法は記録層および界面層の微細構造制御という観点から比較してみると、互いにトレード・オフとなる特性を利用している。これは記録再生特性の課題には、3項の課題で述べた膜破壊のモードと、4項の課題で述べた記録再生特性悪化のモードの両方が考えられるが、「PD ディスク」では膜破壊のモードのみが課題となったのに対して、「DVD-RAM ディスク」では高密度化・高転送速度化に伴い記録再生特性悪化のモードが優先的に課題となったことに起因すると考えられる。

本研究で得られた以上の知見に基づき、更なる次世代高密度化・高転送速度化媒体の研究開発指針を提案することができた。記録再生特性の課題としては膜破壊のモードより記録再生特性悪化のモードの解決が優先的に必要となり、そのためには記録層と界面層の微細構造制御により、1) 媒体線速と結晶化速度のバランスがよいこと、2) 結晶化の活性化エネルギーが高いこと、3) 結晶粒径が微細化していること、4) 反応次数が大きいこと、が有効な設計指針であることを示した。

論文審査結果の要旨

近年、技術革新が著しいデジタル情報化社会の中、書き換え可能な相変化型光記録媒体においては、デジタル高画質動画像の記録に対応するため高密度化・高転送速度化に向けての研究開発が急速な勢いで行なわれている。著者は、GeSbTe 系相変化材料を光記録媒体とした際の、記録再生特性と記録層および界面層の微細構造との相関を系統的に議論し、記録再生特性を決定づけている物理的・化学的因子を明らかにした。その結果に基づき、次世代の高密度化・高転送速度化を可能とする PD ディスクおよび DVD-RAM ディスクの開発に成功し、また今後の更なる性能向上のための媒体設計に対する提案を行なった。本論文はその研究成果についてまとめたもので、全文 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、本研究の対象となる相変化型光記録媒体の成膜方法ならびに光学特性・熱特性・構造解析等の方法に関して記述している。

第 3 章では、PD ディスクにおいて、GeSbTe 記録層への酸素添加により繰り返し耐久性が向上することを明らかにした。これは形成された高融点成分の酸化物が結晶粒界近傍に析出することで、特性悪化の一因である記録層材料の流動現象を抑えたことにより繰り返し耐久性が向上したことによる。本手法はディスク製品化の際に、既に採用されている工学上有用な知見である。

第 4 章では、PD ディスクにおいて、GeSbTe 記録層に接して ZnS 界面層を新たに導入することにより繰り返し耐久性ができることを述べている。これは ZnS 界面層の導入により GeSbTe 記録層と ZnS-SiO₂ 誘電体層との接着性が向上することで、特性悪化の一因である界面での剥離・クラックが抑えられ、その結果として繰り返し耐久性が向上したものと考えられる。本技術は製品化の際に採用され、生産実績のある工学上有用な知見である。

第 5 章では、DVD-RAM ディスクにおいて、GeSbTe 記録層への窒素添加によって高密度化の課題である GeSbTe 記録層の結晶粒径微細化が可能であることを明らかにしたものである。これは形成された窒化物が結晶化の際に結晶核として機能し、窒化物量（結晶核数）の増加に伴い結晶成長が抑制され結晶粒径が微細化すると考えられる。

第 6 章では、DVD-RAM ディスクにおいて、高転送速度化の課題である結晶化特性の向上が GeSbTe 記録層に接する酸化物・窒化物界面層の導入によって解決可能であることを明らかにしたものである。これは酸化物・窒化物界面層と GeSbTe 記録層との濡れ性が悪いこと、反応次数が大きいことから、主に結晶核生成に対して促進効果があると考えられる。

第 7 章では、更なる次世代高密度化・高転送速度化媒体の設計指針を提案している。記録再生特性の課題として膜破壊モードより記録再生特性悪化モードの解決が優先的に必要となり、そのためには記録層と界面層の微細構造制御により、1)媒体線速と結晶化速度のバランスがよいこと、2)結晶化の活性化エネルギーが高いこと、3)結晶粒径が微細化していること、4)反応次数が大きいこと、が有効な設計指針であることを示した。

第 8 章は結論である。

以上要するに本論文は、GeSbTe 系相変化型光記録媒体の記録再生特性と微細構造との相関を明確化することで、PD ディスクおよび DVD-RAM ディスクの開発に成功し、更に次世代高密度化・高転送速度化媒体に対する設計指針を提案したものであり、光エレクトロニクスならびに電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。